

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-057627

(43)Date of publication of application : 25.02.2000

(51)Int.Cl.

G11B 7/24
B41M 5/26
C22C 5/06
C22C 21/00
G02B 5/08

(21)Application number : 10-220453

(71)Applicant : MITSUI CHEMICALS INC

(22)Date of filing : 04.08.1998

(72)Inventor : UMEHARA HIDEKI
KOIKE MASASHI
FUKUDA SHIN

(54) LIGHT-REFLECTING FILM AND OPTICAL RECORDING MEDIUM USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve recording properties and durability by using a light- reflecting film which contains each one or more kinds of elements selected from a first group consisting of Al and Ag and a second group consisting of Bi, Rh and Zn and has specified thermal conductivity and reflectance of specified range for light of a specified wavelength.

SOLUTION: The combination of metal elements is made to Al and Bi and/or Rh or Ag and Bi and/or Zn and the total number of metal atoms in a second group is made to 1 to 49% for the total number of atoms of the first and second metals. The thermal conductivity is made to 140 to 370 W/(m.K) and the reflectance is made to $\geq 70\%$ for light in 830 to 370 nm wavelength range. When a reflecting film having the thermal conductivity above described is applied for a DRAW type optical recording medium using a dye as a recording layer, good pits can be obtd. while maintaining the recording sensitivity and further, good adhesion between the recording layer and a reflecting layer can be obtd.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-57627

(P2000-57627A)

(43) 公開日 平成12年2月25日 (2000.2.25)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テーマト* (参考) |
|-------------------------------------|-------|--------------|-------------------|
| G 1 1 B 7/24 | 5 3 8 | G 1 1 B 7/24 | 5 3 8 E 2 H 0 4 2 |
| | | | 5 3 8 C 2 H 1 1 1 |
| B 4 1 M 5/26 | | C 2 2 C 5/06 | Z 5 D 0 2 9 |
| C 2 2 C 5/06 | | 21/00 | N |
| 21/00 | | G 0 2 B 5/08 | A |
| 審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願平10-220453

(22) 出願日 平成10年8月4日 (1998.8.4)

(71) 出願人 000005887

三井化学株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 梅原 英樹

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三井化学株式会社内

(72) 発明者 小池 正士

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

(72) 発明者 福田 伸

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井化学株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光反射膜及びそれを用いた光記録媒体

(57) 【要約】

【解決手段】 A l、A gからなる第1のグループ、及び、B i、R h、Z nからなる第2のグループから選択された少なくとも1種ずつの元素から構成され、熱伝導率が140~370 W/(m・K)であり、且つ、830~370 nmの波長光において反射率が70%以上であることを特徴とする光反射膜。

【効果】 830~370 nmの波長領域で高反射率を有し、色素層との密着性が良好な反射膜を用いることにより、記録特性および耐久性が良好な光記録媒体を提供することを可能にした。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 Al、Agからなる第1のグループ、及び、Bi、Rh、Znからなる第2のグループから選択された各1種以上の元素を含有してなり、熱伝導率が140～370W/(m・K)であり、且つ、830～370nmの波長光に対して反射率が70%以上であることを特徴とする光反射膜。

【請求項2】 第1グループの金属を主成分とし、第1及び第2グループの全金属の原子数に対して、第2グループの金属を原子数として1～49%含有することを特徴とする請求項1記載の光反射膜。

【請求項3】 AlとBi及び/又はRh、あるいは、AgとBi及び/又はZnを含有することを特徴とする請求項1または2記載の光反射膜。

【請求項4】 透明な基板の上に、少なくとも、色素を含有する記録層と、請求項1～3のいずれかに記載の反射膜を有することを特徴とする光記録媒体。

【請求項5】 基板側から入射した450～370nmから選択されるレーザ光に対する反射率が15%以上であることを特徴とする請求項4記載の光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光反射膜、特に近赤外レーザーから青色レーザー波長に対応した追記型光記録媒体用光反射膜に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より光記録媒体として、記録情報を再生するために、あらかじめプレス等の手段を用いて、透光性ポリカーボネート製の基板上にプレビットやブリグループを形成し、このビットを形成した面にAu、Al等の金属膜からなる光反射層を形成し、さらにその上に光硬化型樹脂からなる保護層を形成した読みだし専用の光記録媒体が、コンパクトディスク（以下CDと略す）として実用化されている。このCDは、音楽、画像、データ、プログラムなどを保存再生する目的で広く普及している。このCDの記録および再生信号に関する仕様は、CD規格として規定されており、この規格に準拠する再生装置は、CDプレーヤーとして広く普及している。

【0003】CD規格に対応した追記型光記録媒体として、CD-Recordable（以下CD-Rと略す）が提案・開発されている【例えば、日経エレクトロニクス No.465, p.107, 1989年1月23日号、OPTICAL DATA STORAGE DIGEST SERIES vol.1, p.45, 1989、特開平2-132656号、特開平2-168446号、特開平3-215466号公報等】。このCD-Rは、透明樹脂基板上に、記録層、反射層、保護層がこの順で積層されており、該記録層に高パワーのレーザ光を照射することにより、記録層が物理的あるいは化学的变化を起こし、ビットの形で情報を記録する。形成されたビット部位に低パ

ワーのレーザ光を照射し、反射率の変化を検出することによりビットの情報を再生することができる。市販のCD-Rは色素を含有した記録層を有し、この色素としては大きく分けて、フタロシアニン色素とシアニン色素がある。該反射層は色素層に密着して設けられており、通常、CD規格に準拠した反射率を得るために反射層は反射率が高く、しかも耐食性が良好なAu薄膜が使用されている【例えば、特開平2-79235号公報】。

【0004】これらのCD-R媒体は、830～770nmの近赤外半導体レーザを用いて記録・再生を行い、レッドブックやオレンジブック等のCDの規格に準拠しているため、CDプレーヤーやCD-ROMプレーヤーと互換性を有するという特徴を有する。最近、波長690nm～620nmの赤色半導体レーザが開発され、高密度の記録及び/又は再生が可能となった。例えば、従来の5～8倍の記録容量を有する高密度記録媒体や、この高密度記録媒体対応のプレーヤーが開発された。また、YAGレーザの高調波変換による530nm、420nm付近の波長のレーザが実用化され、さらに、490nm、410nm、370nm付近の波長の半導体レーザの開発も行われている。

【0005】そこで、これらの短波長レーザに対応した色素を用いた高密度に一回書き込み可能な光記録媒体が提案されており、このような光記録媒体においては、短波長領域で高い反射率を有する反射膜を使用する必要がある。さらに、該反射膜の熱伝導率を制御して、記録層の分解、レーザ光に対する感度等を最適化する必要がある。特開平6-243509号公報では、反射膜に、Ag-In、Ag-VまたはAg-Nb等の合金を用いて、熱伝導率を規定しているが、色素記録層の分解を考慮したものではない。また、従来から用いられているAu、Al、Ag等の反射膜を、記録層に色素を含有した追記型光記録媒体に使用し、短波長レーザを用いて記録再生した場合には、熱コントロール、密着性などの問題が生じ、特にAuでは青色レーザー波長で極端に反射率が低下した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、レーザ光源の短波長化により高密度化した光記録媒体、特に色素を記録層に含有する追記型高密度光記録媒体に使用することのできる近赤外から青色波長までの光に対し高反射率で、色素層との密着性が良好で、記録に適度な熱伝導率を有する光反射膜を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

①Al、Agからなる第1のグループ、及び、Bi、Rh、Znからなる第2のグループから選択された各1種以上の元素を含有してなり、熱伝導率が140～370

$W/(m \cdot K)$ であり、且つ、 $830 \sim 370 \text{ nm}$ の波長光に対して反射率が 70% 以上であることを特徴とする光反射膜、

②第1グループの金属を主成分とし、第1及び第2グループの全金属の原子数に対して、第2グループの金属を原子数として $1 \sim 49\%$ 含有することを特徴とする前記①記載の光反射膜、

③AlとBi及び/又はRh、あるいは、AgとBi及び/又はZnを含有することを特徴とする前記①または②記載の光反射膜、

④透明な基板上に、少なくとも、色素を含有する記録層と、前記①～③のいずれかに記載の反射膜を有することを特徴とする光記録媒体、

⑤基板側から入射した $450 \sim 370 \text{ nm}$ から選択されるレーザ光に対する反射率が 15% 以上であることを特徴とする前記④記載の光記録媒体、に関するものである。

【0008】

【発明の実施の形態】特定の元素を、ある割合で組み合わせた本発明の反射膜は、近赤外～青色波長領域の光に対し、 70% 以上の高反射率を有し、しかも、光記録媒体に適応した場合に、適度な熱伝導率を有し、色素層との密着性が良好なものである。本発明の反射膜は、Al、Agからなる第1のグループ、及び、Bi、Rh、Znからなる第2のグループから選択された各1種以上の元素を含有してなるもので、反射層に占めるこれらの元素の割合が 50 重量%以上のものである。本発明の反射膜は、特に記録層に色素を用いた追記型の光記録媒体において、緑色から青色波長領域において良好な記録および再生を可能にするものである。

【0009】本発明というレーザ光は、 830 、 780 nm 付近の発振波長の近赤外半導体レーザ、 680 、 650 及び 635 nm 付近の発振波長の赤色半導体レーザ、 530 nm 、 490 nm 付近の発振波長の緑色レーザ、 410 nm 、 370 nm 付近の波長の青色半導体レーザ、さらにYAGレーザの高調波変換による 530 nm 、 420 nm 付近の波長のレーザである。本発明の光記録媒体は、これらの中から選択される一波長または複数の波長において、再生可能であり、且つ、反射率が 15% 以上である。

【0010】本発明の具体的構成について、以下に詳細に説明する。本発明の反射膜は、Al、Agからなる第1のグループ、及び、Bi、Rh、Znからなる第2のグループから選択された各1種以上の元素を含有している。この反射膜の熱伝導率は $140 \sim 370 \text{ W}/(m \cdot K)$ であり、且つ、 $830 \sim 370 \text{ nm}$ の波長光において反射率が 70% 以上である。なお、第2のグループの金属の含有原子数の合計が、第1と第2のグループの全金属の合計原子数に対して、 $1 \sim 49\%$ であることが好ましく、この混合割合は、熱伝導率の値が所定の値に合

うように考慮して定められる。特に好ましくは、AlとBi及び/又はRh、あるいは、AgとBi及び/又はZnを含有してなる反射膜である。

【0011】本発明の反射膜の熱伝導率は、 $140 \sim 370 \text{ W}/(m \cdot K)$ である。色素を記録層とした光記録媒体に、このような反射膜を適応した場合、熱伝導率が $140 \text{ W}/(m \cdot K)$ 未満の反射膜では、熱が記録層内にたまりやすく、記録した際に、記録ビットの周りへの熱の影響のため、きれいなビットが得られにくい。一方、 $370 \text{ W}/(m \cdot K)$ より大きい反射膜では、記録層の熱が逃げやすく記録感度が低下する傾向がある。さらに、本発明の反射膜とすると記録層と反射層の間の密着性が良好化して、媒体の耐久性が向上する。

【0012】また、本発明の反射膜は、前記の第1と第2のグループの金属を主として含有するが、その他の金属を含有していてもよく、他の金属としては、Cu、V、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Fe、Co、Ni、Pd、Pt、Au等が挙げられる。本発明の反射膜においては、これら他の金属から選択される1つ以上の金属の総含有量（含有原子数の合計）は、Al及び/又はAgの全原子数に対して、 20% 以下である。本発明の反射膜の形成方法としては、例えば、スパッタ法、イオンブレーティング法、化学蒸着法、真空蒸着法等が挙げられ、通常、 $500 \sim 2000 \text{ \AA}$ の膜厚に成膜する。特に多元金属ターゲットまたは合金ターゲットを使用したスパッタ法が好ましい。

【0013】次に、本発明の反射膜を反射層として用いる光記録媒体について記す。本発明という光記録媒体とは、予め情報を記録されている再生専用の光再生用媒体、及び、情報を記録して再生することのできる光記録媒体の両方を示すものである。ここでは適例として、後者の情報を記録して再生のできる光記録媒体、特に基板上に、記録層、反射層及び保護層をこの順で形成した光記録媒体、及び、反射層面に基板を貼り合わせた光記録媒体に関して説明する。なお、基板と記録層の間、記録層と反射層の間、反射層と保護層の間、反射層と基板の間等に別の層が介在していてもよい。

【0014】基板の材質としては、基本的には、記録光及び再生光の波長で透明であればよい。例えば、ポリカーボネート樹脂、塩化ビニル樹脂、ポリメタクリル酸メチル等のアクリル樹脂、ポリスチレン樹脂、エポキシ樹脂等の高分子材料や、ガラス等の無機材料が利用される。これらの基板材料は、射出成形法等により円盤状に基板に成形される。追記型光記録媒体の場合は、必要に応じて、基板表面に溝を形成することもある。

【0015】記録層としては、主としてレーザ波長域に適度な吸収を有し、一定以上のエネルギーを持つレーザ光の照射で、物理的/化学的変形・変質・分解を伴うような物質を含有する層であり、本発明は色素を含むものである。例えば、記録再生波長が $450 \text{ nm} \sim 370 \text{ nm}$

mである場合の有効な記録能を有する材料としては、 λ_{\max} が350nm付近に存在し、450～370nmでの屈折率が大きく、吸光度が小さいものが好ましく、具体的には、スピロ系色素、スチルベン系色素、フルオレイン系色素、イミダゾール系色素、ペリレン系色素、フェナジン系色素、フェノチアジン系色素、ポリエン系色素、キノン系色素、シアニン系色素、アクリジン系色素、アクリジノン系色素、クマリン系色素、カルボスチリル系色素、ポルフィン系色素、スクアリウム系色素などがある。好ましくは、ポリエン系色素、スチルベン系色素、キノン系色素である。なお、本発明では、記録層に含有させる色素は、前記色素を単独で用いてもよいし、2種以上の色素を混合または積層してもよい。

【0016】また、色素に、必要に応じて、クエンチャー、色素熱分解促進剤、紫外線吸収剤、接着剤等の添加剤を、混合、あるいは、そのような性能を示す基を置換基として導入することも可能である。クエンチャーとしては、アセチルアセトナート系、ビスジチオール系やビスフェニルジチオール系などのビスジチオール系、チオカテコール系、サリチルアルデヒドオキシム系、チオビスフェノレート系等の金属錯体が好ましい。またアミン系も好適である。

【0017】色素熱分解促進剤としては、熱減量分析(TG分析)等により、色素の熱分解の促進が確認できるものであれば特に限定されず、例えば、金属系アンチノッキング剤、メタロセン化合物、アセチルアセトナート系金属錯体等の金属化合物が挙げられる。金属系アンチノッキング剤の例としては、四エチル鉛、その他の鉛系化合物、シマントレン $[Mn(C_5H_5)(CO)_3]$ などのMn系化合物、また、メタロセン化合物の例としては、鉄ビスシクロペンタジエニル錯体(フェロセン)をはじめ、Ti、V、Mn、Cr、Co、Ni、Mo、Ru、Rh、Zr、Lu、Ta、W、Os、Ir、Sc、Yなどのビスシクロペンタジエニル金属錯体がある。中でもフェロセン、ルテノセン、オスモセン、ニッケロセン、チタノセン及びそれらの誘導体は良好な熱分解促進効果がある。

【0018】その他、鉄系金属化合物として、メタロセンの他に、ギ酸鉄、シュウ酸鉄、ラウリル酸鉄、ナフテン酸鉄、ステアリン酸鉄、酪酸鉄などの有機酸鉄化合物、アセチルアセトナート鉄錯体、フェナントロリン鉄錯体、ビスピリジン鉄錯体、エチレンジアミン鉄錯体、エチレンジアミン四酢酸鉄錯体、ジエチレントリアミン鉄錯体、ジエチレングリコールジメチルエーテル鉄錯体、ジホスフィノ鉄錯体、ジメチルグリオキシマート鉄錯体などのキレート鉄錯体、カルボニル鉄錯体、シアノ鉄錯体、アンミン鉄錯体などの鉄錯体、塩化第一鉄、塩化第二鉄、臭化第一鉄、臭化第二鉄などのハロゲン化鉄、あるいは、硝酸鉄、硫酸鉄などの無機鉄塩類、さらには、酸化鉄などが挙げられる。ここで用いる熱分解促

進剤は有機溶剤に可溶で、且つ、耐湿熱性及び耐光性の良好なものが望ましい。上述した各種のクエンチャー及び色素熱分解促進剤は、必要に応じて、多種類を混合して用いても、また、バインダー、レベリング剤、消泡剤等の添加物質を加えてもよい。

【0019】記録層の作製方法としては、スピンコート法やキャスト法等の塗布法、スパッタ法、光CVD法、イオンプレーティング法、電子ビーム蒸着法、化学蒸着法および真空蒸着法等があり、特に限定はされない。しかしながら、本発明では、色素選択、媒体設計、製造上の自由度や容易さがより拡大する点で、塗布法による作製が好ましい。塗布法で用いる溶媒は、色素を溶解または分散させやすいもので、且つ基板にダメージを与えないものでなくてはならない。例えば、アルコール系溶媒(メタノール、エタノール、プロパノール等)、ハロゲン化アルコール系溶媒(2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール、ヘキサフルオロイソプロパノール等)、炭化水素系溶媒(ヘキサン、シクロヘキサン、エチルシクロヘキサン、シクロオクタン、ジメチルシクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等)、ハロゲン化炭化水素系溶媒(ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭化水素、テトラクロロエチレン、ジクロロジフルオロエタン等)、エーテル系溶媒(テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジオキサン等)、セロソルブ系溶媒(メチルセルソルブ、エチルセルソルブ等)、ケトン系溶媒(アセトン、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン等)、エステル系溶媒(酢酸エチル、酢酸ブチル等)などが挙げられる。これらの溶媒は1種あるいは複数混合して用いられる。

【0020】塗布法としては、バインダー樹脂を20重量%以下、好ましくは0%、色素を0.05～30重量%、好ましくは0.5～20重量%となるように、溶媒に溶解し、スピンコーターで塗布する方法が好ましい。記録層の膜厚は、通常、30～1000nmであるが、好ましくは50～500nmである。なお、当然のことであるが、この膜厚があまり薄く、例えば、30nm未満の膜厚だと、金属反射層への放熱が回避出来ず、感度低下をきたす場合もありうる。膜厚は、記録層の再生レーザー波長の光に対する吸光度が適切になるように設定する。

【0021】反射層は、上記したような方法で、記録層の上に成膜するが、反射率を高めるためや密着性をよくするために、記録層と反射層の間に反射増幅層や接着層を設けることもできる。反射層の上に、さらに公知の方法により保護層を形成させることもできる。保護層の材料としては、反射層を外力から保護するものであれば、有機、無機物質のいずれでもよく、特に限定されない。有機物質としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、UV硬化性樹脂等を挙げることができ、なかでも、UV硬化

性樹脂が好ましい。無機物質としては、 SiO_2 、 SiO 、 SnO_2 、 Si_3N_4 、 MgF_2 、 AlN 等が挙げられる。

【0022】熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などを用いる場合は、適当な溶剤に溶解して、塗布液を反射層上に塗布、乾燥することによって保護層を形成することができる。UV硬化性樹脂の場合は、そのまま、もしくは適当な溶剤に溶解して塗布液を調製した後に、この塗布液を塗布し、UV光を照射して硬化させることによって保護層を形成することができる。UV硬化性樹脂としては、例えば、ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、ポリエステルアクリレートなどのアクリレート樹脂を用いることができる。これらの材料は単独であるいは混合して用いても良いし、1層だけでなく多層膜にして用いても一向に差し支えない。

【0023】保護層の形成の方法としては、記録層と同様にスピンコート法やキャスト法などの塗布法、スパッタ法、化学蒸着法等が用いられるが、このなかでもスピンコート法が好ましい。保護層の膜厚は、一般には0.1~100 μm の範囲にあるが、本発明においては3~30 μm の膜厚が好ましい。

【0024】また、本発明の光記録媒体は、反射層面に保護シートまたは基板を貼り合わせる、あるいは、反射層面の相互を内側として対向させ光記録媒体2枚を貼り合わせる、等の層構成であってもよい。本発明の光記録媒体は、保護層の上に、更にレーベル等の印刷などを行うこともできる。

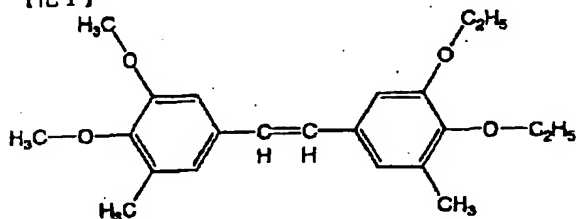
【0025】

【実施例】以下に本発明の実施例を示すが、本発明はこれによりなら限定されるものではない。

【実施例1】基板としてポリカーボネート樹脂製で、連続した案内溝（トラックピッチ：0.7 μm ）を有する外径120mm、厚さ0.6mmの円盤状のものを用いた。この基板の上に、下記式（化1）で表されるポリエン化合物0.25gを2,2,3,3-テトラフルオロ-1-プロパノール10mlに溶解した色素溶液を、回転数2000rpmでスピンコートし、70℃で2時間乾燥して、厚さ約100nmの光記録層を形成した。

【0026】

【化1】



【0027】この記録層の上に、島津製作所製スパッタ装置を用いて、AlターゲットとBiターゲットを用いた2元DCスパッタを行い、厚さ100nmのAl-Bi

i反射膜を形成した。スパッタガスにはアルゴンガスを用い、スパッタパワー0.5A、スパッタガス圧 1.0×10^{-3} Torrの条件で行った。形成された反射膜の表面分析の結果、Bi/(Al+Bi)の原子数%は約8%であった。同時に、5cm角のガラス板上に、厚さ100nmのAl-Bi合金膜を設け、分光反射率と熱伝導率を測定した。その結果、反射率は830nm~370nmの波長領域で73%以上あり、熱伝導率は190W/(m·K)であった。さらに反射層の上に、紫外線硬化樹脂をスピンコートした後、前記基板と同様な案内溝のない基板を載せ、紫外線照射して、基板を貼り合わせて、光記録媒体を作製した。

【0028】この媒体に、430nmの青色高調波変換レーザーヘッド（NA=0.65）を搭載したパルスステック工業製光ディスク評価装置（DDU-1000）及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて、最短ビットが0.4 μm のEFM変調信号を、線速度5.6m/s、レーザーパワー10mWで記録した。記録後、同評価装置を用いてレーザー出力を0.5mWにして信号を再生し、反射率、エラーレート及びジッターを測定した結果、いずれも良好な値を示した。なお、再生の際はイコライゼーション処理を施した。この記録した媒体について、加速劣化試験（湿度85%RH、80℃で100時間）を行い、試験後の反射率及びエラーレートを測定した結果、変化は小さく優れた耐久性を有することが確認された。

【0029】【実施例2】AlターゲットとRhターゲットを用いた2元DCスパッタを行い、厚さ100nmのAl-Rh反射膜を形成する以外は、実施例1と同様にして光記録媒体を作製した。形成された反射膜の表面分析の結果、Rh/(Al+Rh)の原子数%が約20%であった。同時に、5cm角のガラス板上に、厚さ100nmのAl-Rh合金膜を設け、分光反射率と熱伝導率を測定した。その結果、反射率は830nm~370nmの波長領域で75%以上あり、熱伝導率は200W/(m·K)であった。作製した媒体に実施例1と同様に、430nmの青色レーザーヘッドを搭載したパルスステック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて記録した。記録後、実施例1と同様の測定を行った結果、良好な記録特性と耐久性を示した。

【0030】【実施例3】Al、RhおよびBiターゲットを用いた3元DCスパッタを行い、厚さ100nmのAl-Rh反射膜を形成する以外は、実施例1と同様にして光記録媒体を作製した。形成された反射膜の表面分析の結果、(Rh+Bi)/(Al+Rh+Bi)の原子数%が約40%、Bi/Rhの原子数比は約1/7であった。同時に5cm角のガラス板上に、厚さ100nmのAl-Rh-Bi合金膜を設け、分光反射率と熱伝導率を測定した。その結果、反射率は830nm~3

70 nmの波長領域で72%以上あり、熱伝導率は160 W/(m・K)であった。作製した媒体に実施例1と同様に、430 nmの青色レーザーヘッドを搭載したパルスチック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて記録した。記録後、実施例1と同様の測定を行った結果、良好な記録特性と耐久性を示した。

【0031】〔実施例4〕AgとBiの合金ターゲット（原子数比 Ag:Bi=85:15）を用いたDCスパッタを行い、厚さ100 nmのAg-Bi反射膜を形成する以外は、実施例1と同様にして光記録媒体を作製した。形成された反射膜の表面分析の結果、Bi/(Ag+Bi)の原子数%が約15%であった。同時に5 cm角のガラス板上に、厚さ100 nmのAg-Bi合金膜を設け、分光反射率と熱伝導率を測定した。その結果、反射率は830 nm～370 nmの波長領域で75%以上あり、熱伝導率は270 W/(m・K)であった。作製した媒体に実施例1と同様に、430 nmの青色レーザーヘッドを搭載したパルスチック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて記録した。記録後、実施例1と同様の測定を行った結果、良好な記録特性と耐久性を示した。

【0032】〔実施例5〕AgとZnの合金ターゲット（原子数比 Ag:Zn=60:40）を用いたDCスパッタを行い、厚さ100 nmのAg-Zn反射膜を形成する以外は、実施例1と同様にして光記録媒体を作製した。形成された反射膜の表面分析の結果、Zn/(Ag+Zn)の原子数%が約39%であった。同時に5 cm角のガラス板上に、厚さ100 nmのAg-Zn合金膜を設け、分光反射率と熱伝導率を測定した。その結果、反射率は830 nm～370 nmの波長領域で72%以上あり、熱伝導率は290 W/(m・K)であった。作製した媒体に実施例1と同様に、430 nmの青色レーザーヘッドを搭載したパルスチック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて記録した。記録後、実施例1と同様の測定を行った結果、良好な記録特性と耐久性を示した。

【0033】〔実施例6〕AgとZnの合金ターゲット（原子数比 Ag:Zn=80:20）を用いたDCスパッタを行い、厚さ100 nmのAg-Zn反射膜を形成する以外は、実施例1と同様にして光記録媒体を作製した。形成された反射膜の表面分析の結果、Zn/(Ag+Zn)の原子数%が約19%であった。同時に5 cm角のガラス板上に、厚さ100 nmのAg-Zn合金膜を設け、分光反射率と熱伝導率を測定した。その結果、反射率は830 nm～370 nmの波長領域で75%以上あり、熱伝導率は340 W/(m・K)であった。作製した媒体に実施例1と同様に、430 nmの青

色レーザーヘッドを搭載したパルスチック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて記録した。記録後、実施例1と同様の測定を行った結果、良好な記録特性と耐久性を示した。

【0034】〔実施例7〕Ag、BiおよびZnの合金ターゲット（原子数比 Ag:Bi:Zn=65:5:30）を用いたDCスパッタを行い、厚さ100 nmのAg-Bi-Zn反射膜を形成する以外は、実施例1と同様にして光記録媒体を作製した。形成された反射膜の表面分析の結果、(Bi+Zn)/(Ag+Bi+Zn)の原子数%が約34%、Bi/Znの原子数比は約1/6であった。同時に5 cm角のガラス板上に、厚さ100 nmのAg-Bi-Zn合金膜を設け、分光反射率と熱伝導率を測定した。その結果、反射率は830 nm～370 nmの波長領域で72%以上あり、熱伝導率は310 W/(m・K)であった。作製した媒体に実施例1と同様に、430 nmの青色レーザーヘッドを搭載したパルスチック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて記録した。記録後、実施例1と同様の測定を行った結果、良好な記録特性と耐久性を示した。

【0035】〔比較例1〕実施例1において、記録層上に島津製作所製スパッタ装置を用いて、AlをDCスパッタし、厚さ100 nmの反射層を形成した以外は、同様にして光記録媒体を作製した。同時に5 cm角のガラス板上に、厚さ100 nmのAl合金膜を設け、分光反射率と熱伝導率を測定した。その結果、反射率は830 nm～370 nmの波長領域で80%以上、熱伝導率は220 W/(m・K)であった。作製した媒体に実施例1と同様に、430 nmの青色レーザーヘッドを搭載したパルスチック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて記録した。記録後、実施例1と同様の測定を行った結果、良好な記録特性を示したが耐久性は悪かった。

【0036】〔比較例2〕実施例1において、記録層上に島津製作所製スパッタ装置を用いて、AgをDCスパッタし、厚さ100 nmの反射層を形成した以外は、同様にして光記録媒体を作製した。同時に5 cm角のガラス板上に、厚さ100 nmのAg合金膜を設け、分光反射率と熱伝導率を測定した。その結果、反射率は830 nm～370 nmの波長領域で80%以上、熱伝導率は408 W/(m・K)であった。作製した媒体に実施例1と同様に、430 nmの青色レーザーヘッドを搭載したパルスチック工業製光ディスク評価装置DDU-1000及びKENWOOD製EFMエンコーダーを用いて記録した。記録後、実施例1と同様の測定を行った結果、記録感度が悪く良好な記録特性得られず、耐久性も悪かった。

【0037】なお、実施例1～7及び比較例1、2で得

られた記録した媒体について実施した加速劣化試験前後
(初期、試験後)の反射率、エラーレート及びジッター
の値を(表1)にまとめて記載した。

【0038】

【表1】

| | 反射率 (%) | | エラーレート (cps) | | ジッター (%) | |
|------|---------|-----|-----------------|------|----------|------|
| | 初期 | 試験後 | 初期 | 試験後 | 初期 | 試験後 |
| 実施例1 | 45 | 43 | 8 | 10 | 8.5 | 8.7 |
| 2 | 47 | 46 | 9 | 10 | 8.3 | 8.5 |
| 3 | 42 | 42 | 10 | 11 | 8.4 | 8.5 |
| 4 | 50 | 49 | 9 | 10 | 8.3 | 8.4 |
| 5 | 48 | 46 | 8 | 9 | 8.0 | 8.3 |
| 6 | 53 | 51 | 8 | 10 | 7.9 | 8.0 |
| 7 | 45 | 43 | 10 | 11 | 8.2 | 8.5 |
| 比較例1 | 54 | 13 | 8 | 測定不能 | 8.0 | 測定不能 |
| 2 | 59 | 14 | 100 | 測定不能 | 13.4 | 測定不能 |

【0039】

【発明の効果】適当な元素を用い、その構成割合を限定
した適度な熱伝導率を有する本発明の反射膜は、830
～370nmの波長領域で高反射率を有し、色素層との

密着性が良好であり、この反射膜を用いることにより、
記録特性および耐久性が良好な光記録媒体を提供するこ
とが可能となった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

G02B 5/08

識別記号

FI

B41M 5/26

テーマコード(参考)

Y

Fターム(参考) 2H042 DA01 DA11 DA17 DC02 DC03
DC04 DC08 DE00 DE07
2H111 EA03 EA12 EA39 FA12 FA33
FA35 FA36 FA37 FB42 FB43
FB46 FB60 FB63 GA02 GA03
GA07
5D029 JA04 JB47 MA13 MA17

LIGHT REFLECTIVE FILM AND AN OPTICAL RECORDING
MEDIUM USING THE SAME

[Scope of the Claim for Patent]

[Claim 1]

A light reflective film containing at least one element selected from each of a first group consisting of Al and Ag and a second group consisting of Bi, Rh and Zn, having a heat conductivity of 140 to 370 W/(m·k), and a reflectivity of 70% or higher relative to a light at a wavelength from 830 to 370 nm.

[Claim 2]

A light reflective film according to claim 1, comprising the metal of the first group as a main ingredient and containing the metal of the second group by 1 to 49% as the number of atoms relative to the number of atoms of the total metals in the first and the second group.

[Claim 3]

A light reflective film according to claim 1 or 2, containing Al and Bi and/or Rh, or Al and Bi and/or Zn.

[Claim 4]

An optical medium at least having a recording layer containing a dye and a reflective film according to any one of claims 1 to 3 on a transparent substrate.

[Claim 5]

An optical medium according to claim 4, wherein the reflectivity is 15% or higher to a laser light selected from

450 to 370 nm which is incident on the side of the substrate.

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Technical Field of the Invention]

The present invention concerns a light reflective film and, particularly, a light reflective film for use in a writing once optical information recording medium corresponding to a wavelength of a near infrared laser to blue laser.

[0002]

[Prior Art]

Heretofore, for optical recording media ROM optical recording media prepared by forming pre-pits or pre-grooves on a substrate made of a light permeable polycarbonate previously by using a press or like other means, forming a light reflective layer comprising a metal film such as of Au, Al to the surface formed with the pits, and further forming a protective layer comprising a photo-curable resin thereon for reproducing recording information have been put to practical use in order to reproducing recorded information as compact disks (hereinafter simply referred to as CD). CDs have been popularized generally with an aim of recording and reproducing music, picture images, data and programs. Specifications for recording and reproducing signals of CD are specified as CD standards and reproducing apparatus according to the standards have been popularized as CD players.

[0003]

As writing a writing once optical recording medium corresponding to the CD standards, CD-Recordable (hereinafter simply referred to as CD-R) have been proposed and developed (for example, in Nikkei Electronics, No. 465, pp 107, 1989, 1, 23, "OPTICAL DATA STORAGE DIGEST SERIES", vol. 1, p 45, 1989, JP-A Nos. 2-132656, 2-168446, 3-215465, etc.). In CD-R, a recording layer, a reflective layer, and a protective layer are laminated in this order on a transparent resin substrate, and the recording layer causes physical or chemical change by the irradiation of a laser light at high power to the recording layer to record the information in the form of pits. The information of the pits can be reproduced by irradiating a laser light at a low power to the formed pit portions and detecting the change of the reflectivity. A commercially available CD-R has a recording layer containing a dye and the dye is generally classified into phthalocyanine and cyanine dyes. The reflective layer is disposed in close contact with the dye layer and, usually, an Au thin film of high reflectivity and having good corrosion resistance is used for obtaining the reflectivity according to the CD standards (for example, JP-A No. 2-79235).

[0004]

CD-R media conduct recording and reproduction using a near infrared semiconductor laser at 830 to 770 nm and since they are according to the standards of CD such as a red book or orange book, they have a feature having compatibility with

CD players or CD-ROM players. Recently, a red semiconductor laser at a wavelength of 690 nm to 620 nm has been developed and high density recording and/or reproduction has been enabled. For example, development has been made for high density recording media having a recording capacity 5 to 8 times as high as the existent media and players corresponding to such high density recording media. Further, a laser at a wavelength near 530 nm and 420 nm due to harmonic wave conversion of YAG laser has been put to practical use and, further, a semiconductor laser at a wavelength near 490 nm, 410 nm, and 370 nm has also been conducted.

[0005]

In view of the above, a once writable optical information recording medium at high density using a dye corresponding to such short wavelength lasers has been proposed and, in the optical recording medium, it is necessary to use a reflective film having a high reflectivity in a short wavelength region. Further, it is necessary to control the heat conductivity of the reflective film to optimize the decomposition of the recording layer and the sensitivity to the laser light, etc. While JP-A No. 6-243509 uses an Ag-In, Ag-V or Ag-Nb alloy etc. for the reflective film and specifies the heat conductivity, it does not take the decomposition of the dye recording layer into consideration. Further, in a case of using the reflective film such as of Au, Al, Ag used so far to the write once optical recording medium containing the dye in the recording

layer and conducting recording/reproduction by using the short wavelength laser, it results in a problem in view of heat control, close adhesion, etc. and, particularly, the reflectivity is extremely lowered particularly with Au at the wavelength of the blue laser.

[0006]

[Subject to be Solved by the Invention]

An object of the present invention is to provide a light reflective film usable in an optical recording medium with increased density by shorten the wavelength of a laser light source, particularly, usable in a writing once high density optical recording medium containing a dye in a recording layer, having high reflectivity to a light at a wavelength from near infrared to blue color, having favorable close adhesion with a dye layer and having a heat conductivity suitable to recording.

[0007]

[Means for the Solution of the Subject]

The present inventors have made earnest studies for solving the foregoing subject and, as a result, have accomplished the invention. That is, the invention provides:

- (1) A light reflective film containing at least one element selected from each of a first group consisting of Al and Ag and a second group consisting of Bi, Rh and Zn, having a heat conductivity of 140 to 370 W/m · k, and a reflectivity of 70% or higher relative to a light at a wavelength from 830 to 370 nm.

- (2) A light reflective film described in (1) above comprising the metal of the first group as a main ingredient and containing the metal of the second group by 1 to 49% as the number of atoms relative to the number of atoms of the total metals in the first and the second group.
- (3) A light reflective film described in (1) or (2), containing Al and Bi and/or Rh, or Al and Bi and/or Zn.
- (4) An optical recording medium having a reflective film as described in any one of (1) to (3) at least having a recording layer containing a dye and a reflective film as described in any one of (1) to (3) on a transparent substrate.
- (5) An optical recording medium described in (4), wherein the reflectivity is 15% or higher to a laser light selected from 450 to 370 nm which is incident on the side of the substrate.

[0008]

[Embodiment of the Invention]

The reflective film of the invention in which specified elements are combined at a defined ratio has a high reflectivity of 70% or higher to a light in a wavelength region of near infrared ray to blue and an appropriate heat conductivity when applied to the optical recording medium, and has good close adhesion with the dye layer. The reflective film of the invention contains one or more of elements selected from each of the first group comprising Al and Ag and the second group comprising Bi, Rh and Zn, and the ratio of the elements in the reflection layer is 50% by

weight or more. The reflective film of the invention, enables favorable recording and reproduction, in a green to blue wavelength region, particularly, in a writing once optical recording medium using the dye in the recording layer.

[0009]

The laser light referred to the invention is that of near infrared semiconductor lasers at an oscillation wavelength near 830 to 780 nm, red semiconductor lasers at an oscillation wavelength near 680, 650, and 635 nm, blue lasers at an oscillation wavelength near 530 nm and 490 nm, blue semiconductor laser at a wavelength near 410 nm and 370 nm and, further, lasers at a wavelength near 530 nm and 420 nm by harmonic wave conversion of YAG lasers. The optical recording medium of the invention can conduct reproduction at a single or plural wavelength selected from them and has a reflectivity of 15% or higher.

[0010]

The specific constitution of the invention is to be described specifically. The reflective film of the invention contains at least one element selected from each of the first group consisting of Al and Ag and the second group consisting of Bi, Rh, and Zn. The heat conductivity of the reflective film is 140 to 370 W/(m · k), and the reflectivity thereof is 70% or higher to the light at a wavelength of 830 to 370 nm. It is preferred that the total for the number of atoms of the metal in the second group is from 1 to 49% based on to the number of contained atoms of the total metals in the first

and the second groups, and the mixing ratio is determined by considering that the value of the heat conductivity conforms a predetermined value. Particular preferably, this is a reflective film containing Al and Bi and/or Rh, or Ag and Bi and/or Zn.

[0011]

The heat conductivity of the reflective film of the invention is from 140 to 170 W/(m · k). In the application of such a reflective film to an optical recording medium having the dye in the recording layer, when the reflective film has a heat conductivity of less than 140 W/(m · k), heat tends to be stored in the recording layer and fine pits are difficult to be obtained upon recording due the effect of heat around the recording pits. On the other hand, in the reflective film of 370 W/(m · k) or higher, the heat of the recording layer tends to be dissipated to lower the recording sensitivity. Further, the close adhesion between the recording layer and the reflective layer is made favorable to improve the durability of the medium in a case of using the reflective film of the invention.

[0012]

Further, while the reflective film of the invention mainly contains the metals of the first and the second groups, it may also contain other metals, and other metals include, for example, Cu, V, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Pd, Pt, and Au. In the reflective film of the invention, the total content of one or more of metals selected from the other

metals (total for the number of contained atoms) is 20% or less based on the number of total atoms of Al and/or Ag. The method of forming the reflective film of the invention includes, for example, a sputtering method, an ion plating method, a chemical vapor deposition method, and a vacuum vapor deposition method and it is usually formed to a thickness of 500 to 2,000 Å. Particularly, a sputtering method using a polynary metal target or an alloy target is preferred.

[0013]

Then, the optical recording medium using the reflective film of the invention as the reflective layer is to be described. The optical recording medium referred to in the invention means both the ROM optical reproducing medium in which information is previously recorded and an optical recording medium capable of recording and reproducing the information. As suitable examples, description is to be made for an optical recording medium in which a recording layer, a reflective layer and a protective layer are formed in this order on a substrate, and an optical recording medium in which a substrate is bonded to the surface of a reflective layer. Other layer may be interposed between the substrate and the recording layer, between the recording layer and the substrate, the between the reflective layer and the protective layer, between the reflective layer and the substrate, etc.

[0014]

The material of the substrate may be basically those which are transparent to the wavelength of the recording light and the reproduction light. For example, polymeric material such as polycarbonate resin, vinyl chloride resin, acryl resin such as methyl methacrylate, polystyrene resin, epoxy resin, and inorganic materials such as glass are utilized. The substrate material is formed into a disk-like substrate by an injection molding method or the like. In a case of the writing once optical recording medium, grooves may sometimes be formed optionally on the surface of the substrate.

[0015]

The recording layer is a layer containing a substance having an appropriate absorption mainly to a laser wavelength region and resulting in physical/chemical deformation, denaturation, decomposition under the irradiation of a laser light having an energy at or higher than a predetermined level. The invention includes the dye. For example, as the material having effective recording performance in a case where the recording/reproduction wavelength is from 450 nm to 370 nm, those having λ_{\max} near 350 nm, high refractive index and small adsorption at 450 to 370 nm are preferred and include specifically, stilbene dyes, fluorein dyes, imidazole dyes, perylene dyes, phenazine dyes, phenothiazine dyes, polyene dyes, quinone dyes, cyanine dyes, acrydine dyes, acridinone dyes, cumarine dyes, carbostyryl dyes, porphyrine dyes, and squalilium dyes. Polyene dyes, stilbene dyes and

quinone dyes are preferred. In the invention, for the dyes to be contained in the recording layer, the dyes described above may be used each alone or two or more of dyes may be mixed or laminated.

[0016]

Further, it is possible to optionally introduce additives such as quenchers, thermal decomposition promoters for dye, UV absorbents and adhesives may be mixed to the dyes, or groups showing such performance may also be introduced as substituents. As the quencher, metal complex such as acetyl acetate series, bisdithiol series such as bisdithio- α -diketone series or bisphenyl dithiol series, thiocathecol series, salicyl aldehyde oxime series, and thiobis phenolate are preferred. Further, the amine series are also suitable.

[0017]

The heat decomposition promoter for dye is not particularly restricted so long as promotion of the thermal decomposition of the dye can be confirmed by thermal ignition loss analysis (Tg analysis), etc. and includes, for example, metal compounds such as metal series anti-knocking agent, metallocene compound and acetyl acetate series metal complexes. Examples of the metal series anti-knocking agents include, for example, tetraethyl lead and other lead compounds, Mn series compound such as cinmantren $[\text{Mn}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]$. Example of metallocene compounds includes, for example, iron biscyclopentadienyl complex (ferrocene), as well as biscyclopentadienyl metal complexes such as of Ti, V,

Mn, Cr, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Zr, Lu, Ta, W, Os, Ir, Sc, and Y. Among them, ferrocene, ruthenocene, osmocene, nickelocene, titanocene and derivatives thereof have preferred effect of promoting thermal decomposition.

[0018]

Further, in addition to the metallocene, the iron series metal compound includes organic acid iron compounds such as iron formate, iron oxalate, iron laurate, iron naphthenate, iron stearate and iron butyrate, chelate iron complexes such as acetyl acetonate iron complex, phenanthrorine iron complex, bispyridine iron complex, ethylenediamine iron complex, ethylenediamine tetraacetate iron complex, diethylenetriamine iron complex, diethyleneglycol dimethyl ether iron complex, diphosphino iron complex, dimethyl glyoxymate iron complex, iron complex such as carbonyl iron complex, cyano iron complex, ammine iron complex, and inorganic iron salts, for example, iron halides such as ferrous chloride, ferric chloride, ferrous bromide and ferric bromide, or iron nitrate and iron sulfate, as well as iron oxide. The heat decomposition promotor used herein is preferably those soluble to organic solvent and having good wet heat resistance and light fastness. Various kinds of the quenchers and the dye heat decomposition promoters described above may optionally be used in admixture of plurality of them or may be incorporated with additive substances such as a binder, leveling agent, defoamer, etc.

[0019]

The method of manufacturing the recording layer includes a coating method such as a spin coat method or cast method, a sputtering method, an optical CVD method, an ion plating method, an electron beam vapor deposition method, a chemical vapor deposition and a vacuum vapor deposition method with no particular restriction. However, preparation by the coating method is preferred in the invention with a view point of extending the selection range for dyes, medium design, degree of freedom or easiness of manufacture. The solvent used in the coating method has to be those easily dissolving or dispersing the dye and giving no damages on the substrate. They include, for example, alcoholic solvents (methanol, ethanol propanol, etc.) halogenated alcoholic solventss (2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol, hexafluoroisopropanol, etc.), hydrocarbon series solvents (hexane, cyclohexane, ethyl cyclohexane, cyclooctane, dimethyl cyclohexane, octane, benzene, toluene, xylene, etc.), halogeneted hydrocarbon series solvents (dichlorometnane, chloroform, tetrachloro hydrocarbon, tetrachloro ethylene, dichloro difluoro ethane), etheric solvents (tetrahydrofuran, diethyl ether, dipropyl ether, dibutyl ether, dioxane, etc.), cellosolve series solvents (methyl cellosolve, ethyl cellosolve, etc.), ketone solvents (acetone, cyclohexanone, methyl ethyl ketone, etc.), and esteric solvents (ethyl acetate, butyl acetate, etc.). The solvents may be used each alone or in admixture of a plurality of them.

[0020]

As the coating method, a method of dissolving a binder resin so as to be 20% by weight or less, preferably, 0%, and a pigment so as to be 0.05 to 30% by weight, preferably, 0.5 to 20% by weight in a solvent and coating the same by a spin coating is preferred. The thickness of the recording layer is usually from 30 to 1000 nm and, preferably, from 50 to 500 nm. Naturally, in a case where the thickness is excessively thin, for example, at a thickness of less than 30 nm, heat dissipation to the metal reflective layer can not be avoided to sometimes lower the sensitivity. The film thickness is set such that the absorption of the recording layer to a light at a wavelength of the reproducing laser is appropriate.

[0021]

The reflective layer is formed on the recording layer by the method as described above, and a reflection amplifier layer or an adhesion layer may also be provided between the recording layer and the reflection layer in order to increase the reflectivity and improve the close adhesion. A protective layer may be also be formed further by a known method on the reflective layer. The material of the protective layer may be either inorganic or organic material with no particular restriction so long as it can protect the reflective layer against the external force. The organic material includes, for example, thermoplastic resin, thermosetting resin, and UV-curable resin and, among them, the UV-curable resin is preferred. The inorganic material includes, for example, SiO_2 , SiO , SnO_2 , Si_3N_4 , MgF_2 , and AlN .

[0022]

In a case of using the thermoplastic resin, the thermosetting resin, etc., the protective layer can be formed by dissolving the resin into an appropriate solvent and coating and drying the coating solution on the reflective layer. In a case of the UV-curable resin, the protective layer can be formed as it is, or by dissolving it in an appropriate solvent to prepare a coating solution, coating the coating solution and curing the same by irradiation of UV rays. As the UV-curable resin, for example, acrylate resin such as urethane acrylate, epoxy acrylate, and polyester acrylate may be used and the materials may be used each alone or in admixture, and may be applied not only as a single layer film but also as a multi-layered film with no troubles.

[0023]

As the method of forming the protective layer, a coating method such as a spin coat method or a cast method, sputtering method, chemical vapor deposition method, etc. are used in the same manner as in the recording layer and, among them, the spin coating method is preferred. While the thickness of the protective layer is generally within a range from 0.1 to 100 μm , a thickness from 3 to 30 μm is preferred in the invention.

[0024]

The optical recording medium of the invention may be of a layered constitution in which the protective sheet or a substrate is bonded to the surface of the reflective layer,

or by bonding two sheets of optical recording media while opposing them with the surface of the reflective layers being on the inside to each other. In the optical recording medium of the invention, printing such as level may also be conducted on the protective layer.

[0025]

[Example]

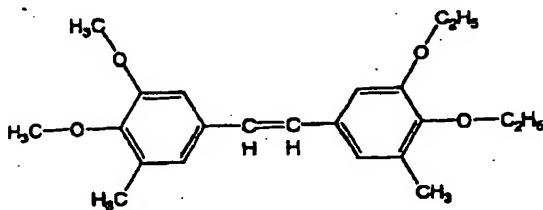
Examples of the present invention are to be described below but the invention is not restricted to them at all.

[Example 1]

As the substrate, a polycarbonate resin of a disk-like shape with 122 outer diameter and 0.6 mm thickness having a continuous guide groove (track pitch: 0.7 μm) was used. A dye solution formed by dissolving 0.25 g of a polyene compound represented by the following formula (Ka 1) into 10 ml of 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol was spin coated at a number of rotation of 2000 rpm, and dried at 70°C for 2 hours to prepare an optical recording layer of about 100 nm thickness.

[0026]

[Ka 1]



[0027]

On the recording layer, 2-dimensional DC sputtering was conducted using an Al target and a Bi target by using a

sputtering apparatus manufactured by Shimazu Seisakusho to form an Al-Bi reflective film of 100 nm thickness. Sputtering was conducted using an argon gas as a sputtering gas under the condition at a sputtering power of 0.5 A, and a sputtering gas pressure of 1.0×10^{-3} Torr. As a result of the surface analysis for the formed reflective film, the atom number % of Bi/(Al+Bi) was about 8%. Simultaneously, an Al/Bi alloy film at 100 nm thickness was provided on a 5 cm square plate and a spectral reflectivity and thermal conductivity were measured. As a result, the reflectivity was 73% or higher in a wavelength region of from 830 nm to 370 nm and heat conductivity was 190 W/(m · K). Further, after spin coating a UV-ray curable resin on the reflective layer, a same substrate as the substrate described above with no guide groove was placed, UV-rays were irradiated and the substrates were bonded to each other to manufacture an optical recording medium.

[0028]

Fm modulation signals with a shortest pit of 0.4 μ m were recorded at a line speed of 5.6 m/s and a laser power of 10 mW on the medium by using an optical disk evaluation apparatus (DDU-1000) manufactured by Pulstec Industry mounted with a blue harmonic wave conversion laser head (NA = 0.65) at 430 nm and an EFM encoder manufactured by KENWOOD. After the recording, signals were reproduced at the laser output of 0.5 mW by using the evaluation apparatus described above and the reflectivity, the error rate and the jitter were measured

and, as a result, each of them showed a favorable value. Further, an equalization treatment was applied upon reproduction. An accelerated deterioration (humidity at 85% RH, and at 80°C for 100 hours) was conducted to the recorded medium, and as a result of measuring the reflectivity and the error rate after the test, it was confirmed that the medium should less change and have excellent durability.

[0029]

[Example 2]

An optical recording medium was manufactured in the same manner as in Example 1 except for conducting 2-dimensional DC sputtering using an Al target and an Rh target to form an Al-Rh reflective film of 100 nm thickness. As a result of the surface analysis for the formed reflective film, the atom number % for Rh/(Al+Rh) was about 20%. Simultaneously, an Al-Rh alloy film of 100 nm thickness was provided on a 5 cm square glass plate and the spectral reflectivity and the heat conductivity were measured. As a result, the reflectivity was 75% or higher in the wavelength region from 830 nm to 370 nm, and the heat conductivity was 200 W/(m·k). The recording was conducted to the thus manufactured medium by using an optical disk evaluation apparatus DDU-1000 mounted with a blue laser head at 430 nm manufactured by Pulstec Industry and an EFM encoder manufactured by KENWOOD in the same manner as in Example 1. After recording, the same measurement as that in Example 1 was conducted and, as a result, satisfactory recording

characteristic and durability were shown.

[0030]

[Example 3]

An optical recording medium was manufactured in the same manner as in Example 1 except for conducting three dimensional DC sputtering by using Al, Rh and Bi targets to form an Al-Rh reflective film of 100 nm thickness. As a result of the surface analysis for the formed reflective film, the atom number % for $(\text{Rh}+\text{Bi})/(\text{Al}+\text{Rh}+\text{Bi})$ was about 40% and the atom number ratio for Bi/Rh was about 1/7. Simultaneously, an Al-Rh-Bi alloy film of 100 nm thickness was provided on a 5 cm square glass plate and the spectral reflectivity and the heat conductivity were measured. As a result, the reflectivity was 72% or higher in the wavelength region of from 830 nm to 370 nm, and the heat conductivity was 160 W/(m·k). Recording was conducted to the manufactured medium by using an optical disk evaluation apparatus DDU-1000 mounted with a blue laser head at 430 nm manufactured by Pulstec Industry and an EFM encoder manufactured by KENWOOD in the same manner as in Example 1. After recording, as a result of conducting measurement in the same manner as in Example 1, favorable recording characteristic and durability were shown.

[0031]

[Example 4]

An optical recording medium was manufactured in the same manner as in Example 1 except for conducting DC

sputtering using Ag and Bi alloy targets (atom number ratio Ag:Bi = 85:15) to form an Ag-Bi reflective film of 100 nm thickness. As a result of surface analysis for the formed reflective film, the atom number % Bi/(Ag+Bi) was about 15%. Simultaneously, an Ag-Bi alloy film of 100 nm thickness was provided on a 5 cm square glass plate and the spectral reflectivity and the heat conductivity were measured. As a result, the reflectivity was 75% or higher in the wavelength region of from 830 nm to 370 nm, and the heat conductivity was 270 W/(m·k). Recording was conducted to the manufactured medium by using an optical disk evaluation apparatus DDU-1000 mounted with a blue laser head at 430 nm manufactured by Pulstec Industry and an EFM encoder manufactured by KENWOOD in the same manner as in Example 1. After recording, as a result of conducting measurement in the same manner as in Example 1, favorable recording characteristic and the durability were shown.

[0032]

[Example 5]

An optical recording medium was manufactured in the same manner as in Example 1 except for conducting DC sputtering using Ag and Zn alloy targets (atom number ratio Ag:Zn = 60:40) to form an Ag-Zn reflective film of 100 nm thickness. As a result of surface analysis for the formed reflective film, the atom number % Zn/(Ag+Zn) was about 39%. Simultaneously, an Ag-Zn alloy film of 100 nm thickness was provided on a 5 cm square glass plate and the spectral

reflectivity and the heat conductivity were measured. As a result, the reflectivity was 72% or higher in the wavelength region of from 830 nm to 370 nm, and the heat conductivity was 290 W/(m·k). Recording was conducted to the manufactured medium by using an optical disk evaluation apparatus DDU-1000 mounted with a blue laser head at 430 nm manufactured by Pulstec Industry and an EFM encoder manufactured by KENWOOD in the same manner as in Example 1. After recording, as a result of conducting measurement in the same manner as in Example 1, favorable recording characteristic and the durability were shown.

[0033]

[Example 6]

An optical recording medium was manufactured in the same manner as in Example 1 except for conducting DC sputtering using Ag and Zn alloy targets (atom number ratio Ag:Zn = 80:20) to form an Ag-Zn reflective film of 100 nm thickness. As a result of surface analysis for the formed reflective film, the atom number % Zn/(Ag+Zn) was about 19%. Simultaneously, an Ag-Zn alloy film of 100 nm thickness was provided on a 5 cm square glass plate and the spectral reflectivity and the heat conductivity were measured. As a result, the reflectivity was 75% or higher in the wavelength region of from 830 nm to 370 nm, and the heat conductivity was 340 W/(m·k). Recording was conducted to the manufactured medium by using an optical disk evaluation apparatus DDU-1000 mounted with a blue laser head at 430 nm manufactured by

Pulstec Industry and an EFM encoder manufactured by KENWOOD in the same manner as in Example 1. After recording, as a result of conducting measurement in the same manner as in Example 1, favorable recording characteristic and the durability were shown.

[0034]

[Example 7]

An optical recording medium was manufactured in the same manner as in Example 1 except for conducting DC sputtering using Ag, Bi and Zn alloy targets (atom number ratio Ag:Bi:Zn = 65:5:30) to form an Ag-Bi-Zn reflective film of 100 nm thickness. As a result of surface analysis for the formed reflective film, the atom number % $(\text{Bi}+\text{Zn})/(\text{Ag}+\text{Bi}+\text{Zn})$ was about 34%. Simultaneously, an Ag-Bi-Zn alloy film of 100 nm thickness was provided on a 5 cm square glass plate and the spectral reflectivity and the heat conductivity were measured. As a result, the reflectivity was 72% or higher in the wavelength region of from 830 nm to 370 nm, and the heat conductivity was 310 W/(m·k). Recording was conducted to the manufactured medium by using an optical disk evaluation apparatus DDU-1000 mounted with a blue laser head at 430 nm manufactured by Pulstec Industry and an EFM encoder manufactured by KENWOOD in the same manner as in Example 1. After recording, as a result of conducting measurement in the same manner as in Example 1, favorable recording characteristic and the durability were shown.

[0035]

[Comparative Example 1]

An optical recording medium was manufactured in the same manner as in Example 1 except for DC sputtering Al on the recording layer by using a sputtering apparatus manufactured by Shimazu Seisakusho to form a reflective layer of 100 nm thickness. Simultaneously, an Al alloy film of 100 nm thickness was provided on a 5 cm square glass plate, and the spectral reflectivity and heat conductivity were measured. As a result, the reflectivity was 80% or higher in the wavelength region of from 830 nm to 370 nm and the heat conductivity was 220 W/(m·k). Recording was conducted to the manufactured medium by using an optical disk evaluation apparatus DDU-1000 mounted with a blue laser head at 430 nm manufactured by Pulstec Industry, and an EFM encoder manufactured by KENWOOD. After recording, as a result of the same measurement in Example 1, while favorable recording characteristic was shown, the durability was poor.

[0036]

[Comparative Example 2]

An optical recording medium was manufactured in the same manner as in Example 1 except for DC sputtering Ag on the recording layer by using a sputtering apparatus manufactured by Shimazu Seisakusho to form a reflective layer of 100 nm thickness. Simultaneously, an Ag alloy film of 100 nm thickness was provided on a 5 cm square glass plate, and the spectral reflectivity and heat conductivity were measured. As a result, the reflectivity was 80% or higher in the

wavelength region of from 830 nm to 370 nm and the heat conductivity was 408 W/(m·k). Recording was conducted to the manufactured medium by using an optical disk evaluation apparatus DDU-1000 mounted with a blue laser head at 430 nm manufactured by Pulstec Industry, and an EFM encoder manufactured by KENWOOD. After recording, as a result of the same measurement in Example 1, the recording sensitivity was poor, no favorable recording characteristic could be obtained and the durability was also poor.

[0037]

The values for the reflectivity, the error rate and the jitter before and after the accelerated deterioration test (initial stage and after test) conducted on the recorded media obtained in Examples 1 to 7 and Comparative Examples 1 and 2 are collectively described in (Table 1).

[0038]

| | Reflectivity (%) | | Error rate (cps) | | Jitter (%) | |
|-----------------|------------------|------------|------------------|------------------------|------------|------------------------|
| | Initial | After test | Initial | After test | Initial | After test |
| Example 1 | 45 | 43 | 8 | 10 | 8.5 | 8.7 |
| Example 2 | 47 | 46 | 9 | 10 | 8.3 | 8.5 |
| Example 3 | 42 | 42 | 10 | 11 | 8.4 | 8.5 |
| Example 4 | 50 | 49 | 9 | 10 | 8.3 | 8.4 |
| Example 5 | 48 | 46 | 8 | 9 | 8.0 | 8.3 |
| Example 6 | 53 | 51 | 8 | 10 | 7.9 | 8.0 |
| Example 7 | 45 | 43 | 10 | 11 | 8.2 | 8.5 |
| Comp. Example 1 | 54 | 13 | 8 | Measurement impossible | 8.0 | Measurement impossible |
| Comp. Example 2 | 59 | 14 | 100 | Measurement impossible | 13.4 | Measurement impossible |

[0039]

[Effect of the Invention]

The reflective film of the invention having an appropriate heat conductivity by using appropriate elements and defining the constituent ratio thereof has high reflectivity in a wavelength region from 830 to 370 nm, has favorable close adhesion with the dye layer, and it is possible to provide an optical recording medium of favorable recording characteristic and durability by using the reflective film.